

15)

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-114256

(43)Date of publication of application : 21.04.2000

(51)Int.Cl.

H01L 21/316
C23C 16/505
H01L 21/31

(21)Application number : 10-285210

(71)Applicant : TOSHIBA CORP

(22)Date of filing : 07.10.1998

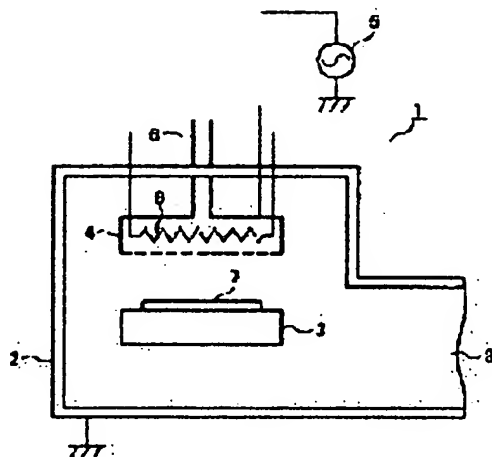
(72)Inventor : ISHIDA ARICHIKA

(54) THIN FILM FORMATION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a thin film formation method which enables a thin film of good film quality to be formed at a high speed film formation rate by plasma CVD method.

SOLUTION: This thin film formation method has a process for decomposing at least a part of molecule incorporated in raw gas by making catalyst 9 function on raw gas, a process for generating active seeds of elements constituting molecule by performing plasma treatment for raw gas whereon the catalyst 9 is made to function, and a process for forming a thin film which is practically formed of at least one kind of elements which constitute molecule on a substrate 7.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-114256

(P2000-114256A)

(43) 公開日 平成12年4月21日 (2000. 4. 21)

(51) IntCl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
H 0 1 L 21/316		H 0 1 L 21/316	X 4 K 0 3 0
C 2 3 C 16/505		C 2 3 C 16/50	B 5 F 0 4 5
H 0 1 L 21/31		H 0 1 L 21/31	C 5 F 0 5 8

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平10-285210

(22) 出願日 平成10年10月7日 (1998. 10. 7)

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 石田 有親

埼玉県深谷市幡豆町1丁目9番2号 株式会社東芝深谷電子工場内

(74) 代理人 100058479

弁理士 鈴江 武彦 (外6名)

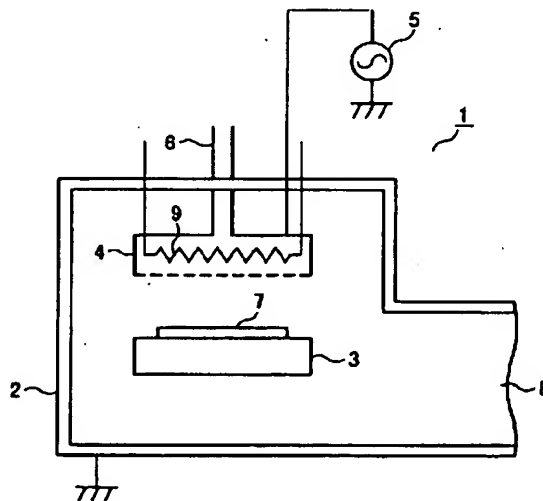
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 薄膜形成方法

(57) 【要約】

【課題】 プラズマCVD法により、膜質の良好な薄膜を高い成膜速度で形成することを可能とする薄膜形成方法を提供すること。

【解決手段】 本発明の薄膜形成方法は、原料ガスに触媒9を作用させて、前記原料ガスに含まれる分子の少なくとも一部を分解する工程、前記触媒9を作用させた原料ガスをプラズマ処理して、前記分子を構成する元素の活性種を生成する工程、及び前記活性種を基板7の表面に供給して、前記基板7上に前記分子を構成する元素の少なくとも1種から実質的になる薄膜を形成する工程を具備することを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 原料ガスに触媒を作用させて、前記原料ガスに含まれる分子の少なくとも一部を分解する工程、前記触媒を作用させた原料ガスをプラズマ処理して、前記分子を構成する元素の活性種を生成する工程、及び前記活性種を基板の表面に供給して、前記基板上に前記分子を構成する元素の少なくとも1種から実質的になる薄膜を形成する工程を具備することを特徴とする薄膜形成方法。

【請求項2】 前記触媒は加熱した活性金属であることを特徴とする請求項1に記載の薄膜形成方法。

【請求項3】 前記活性金属は、タングステン、ニッケル、及びそれらの少なくとも一方を含む合金からなる群より選ばれることを特徴とする請求項2に記載の薄膜形成方法。

【請求項4】 前記薄膜を形成する工程の後に、前記触媒の表面にフッ素及び塩素の少なくとも一方を含む化学物質をガスの形態で供給して、前記触媒の表面を清浄化する工程をさらに具備することを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の薄膜形成方法。

【請求項5】 前記薄膜を形成する工程は前記基板を収容する反応室内で行なわれ、前記薄膜を形成する工程と前記触媒の表面を清浄化する工程との間に、前記基板を反応室外に搬出する工程、前記触媒の表面を清浄化する工程の後に、前記触媒の表面の清浄化に使用したフッ素及び塩素の少なくとも一方を含む化学物質をプラズマ処理して、フッ素及び塩素の少なくとも一方の活性種を生成する工程、及び前記フッ素及び塩素の少なくとも一方の活性種を前記反応室の内壁に供給して、前記薄膜を形成する工程において前記内壁表面に形成される堆積物層をエッチングする工程を具備することを特徴とする請求項4に記載の薄膜形成方法。

【請求項6】 前記原料ガスは珪素化合物及び酸素を含み、前記薄膜はシリコン酸化物から実質的になることを特徴とする請求項1～5のいずれか1項に記載の薄膜形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プラズマCVD法を用いて基板上に薄膜を形成する薄膜形成方法に係り、特に電子デバイスの製造に使用される薄膜形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】プラズマCVD法は、原料ガスにプラズマ処理を施すことにより生成する活性種を用いて基板上に薄膜を形成する薄膜形成方法であって、電子デバイスの製造において広く利用されている。

【0003】図5に、従来の薄膜形成方法において使用されるプラズマCVD装置の一例を概略的に示す。図5

において、プラズマCVD装置1は、反応室2、載置台3、シャワープレート4、RF（高周波）電源5、及びガス導入管6で主に構成されている。なお、載置台3にはヒーター（図示せず）が内蔵されており、載置台3上に載置される基板7を所望の温度に加熱可能である。また、シャワープレート4はRF電極を兼ねており、RF電源5と電氣的に接続されている。一方、反応室2は接地されており、側部に排気口8が形成されている。

【0004】上記プラズマCVD装置1を用いて薄膜を形成するに当たり、まず、載置台3上に基板7を載置し、反応室2内を真空とする。次に、ガス導入管6からシャワープレート4に原料ガスを供給する。シャワープレート4の載置台3と対向する面には多数の微細な孔が設けられており、原料ガスはこの孔から基板7に向けて噴射される。このとき、RF電源5からシャワープレート4にRF電力を供給することにより、放電を生じさせ、反応室2内にプラズマを形成する。上記プラズマは、シャワープレート4から噴射された原料ガスを分解して活性種を生成する。したがって、基板7の表面には活性種が供給され、その結果、基板7上に薄膜が形成される。

【0005】ところで、電子デバイスの製造においては、生産性を向上させるために成膜速度を高めることが要求されている。原料ガスとして例えばTEOSと酸素との混合ガスを用い、上記方法によりシリコン酸化物膜を形成する場合、成膜速度はTEOSの流量を増すことにより高めることが可能である。しかしながら、TEOSの流量を高めた場合、膜質の良好なシリコン酸化物膜を形成することは困難である。すなわち、上記方法によると、成膜速度と膜質とは二律背反の関係にある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記問題点に鑑みてなされたものであり、プラズマCVD法により、膜質の良好な薄膜を高い成膜速度で形成することを可能とする薄膜形成方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために、本発明は、原料ガスに触媒を作用させて、原料ガスに含まれる分子の少なくとも一部を分解する工程、上記触媒を作用させた原料ガスをプラズマ処理して、上記分子を構成する元素の活性種を生成する工程、及び上記活性種を基板の表面に供給して、基板上に上記分子を構成する元素の少なくとも1種から実質的になる薄膜を形成する工程を有する薄膜形成方法を提供する。

【0008】従来のプラズマCVD法を用いた薄膜形成方法によると、成膜に使用する活性種の生成は、原料ガスにプラズマ処理のみを施すことにより行われていた。それに対し、本発明の薄膜形成方法によると、原料ガスは、まず触媒により処理される。すなわち、プラズマ処理に先立って、原料ガスに含まれる分子の少なくとも一部が触媒により分解される。

【0009】このように、本発明の薄膜形成方法によると、原料ガスに含まれる分子の分解は、プラズマ処理だけでなく触媒処理によっても行われる。したがって、従来に比べ、活性種をより高い効率で生成することができる。

【0010】ところで、従来のプラズマCVD法を用いた薄膜形成方法によると、成膜速度を向上させるためには原料ガスの流量を高めなければならない。プラズマCVD法により形成される薄膜の膜質は、上述のように原料ガスの流量と相関している。すなわち、原料ガスの流量を高めた場合、膜質の低下を生ずる。そのため、従来の方法によると、良質な薄膜を高い成膜速度で形成することが困難である。

【0011】それに対し、本発明の方法によると、原料ガスの流量を高めることなく、より多くの活性種を基板表面に供給することができる。すなわち、原料ガスの流量を高めることなく、成膜速度を向上させることができる。したがって、本発明によると、良好な膜質の薄膜を高い成膜速度で形成することが可能となるのである。

【0012】本発明の薄膜形成方法において、上記触媒には原料ガスに含まれる分子の全量を分解する能力は要求されない。上述のように、本発明によると、原料ガスはプラズマ処理に先立って触媒処理を施される。すなわち、上記触媒処理において、原料ガスに含まれる分子は、プラズマ処理による活性種の生成を促進するための予備分解を施される。したがって、上記触媒は原料ガスに含まれる分子の全量を分解する必要はなく、一部を分解すれば充分である。分解される分子の量は多いほど好ましいが、例え、分解される分子が原料ガス中に含まれる分子の総量に対してごく僅かであったとしても、上述した効果を得ることができる。

【0013】また、上記触媒は、原料ガスに含まれる分子の全種を分解する必要はない。原料ガスが例えば2種類の原料分子を含有する場合、上記触媒は双方を分解するものであってもよく、一方を分解せずに他方のみを分解するものであってもよい。いずれの場合においても上述した効果を得ることができる。

【0014】さらに、上記触媒処理は、原料ガスに含まれる分子とプラズマ処理により生成される活性種との中間体を生成するものであってもよい。この場合、プラズマ処理による分解を容易に生じさせることができる。したがって、より多くの活性種を生成することが可能となり、その結果、上述した効果を得ることができる。

【0015】上記薄膜形成方法において、触媒としては、例えば加熱した活性金属を用いることができる。この活性金属としては、タングステン、ニッケル、及びそれらの少なくとも一方を含む合金からなる群より選ばれる材料を用いることが好ましい。これら材料を用いた場合、原料ガスに含まれる分子の分解を効率よく行うことができる。また、触媒の加熱温度は、用いる原料ガスの

種類等に応じて異なるが、200～600℃程度であることが好ましい。この場合、原料ガスに含まれる分子の分解をより高い効率で行うことができる。

【0016】上記薄膜形成方法において、原料ガスとしては、例えば珪素化合物を含有するガスを用いることができる。この場合、原料ガス中にさらに酸素を含有させることにより、シリコン酸化物から実質的になる薄膜を形成することができる。また、上記珪素化合物としては、TEOSのような珪素アルコキシドやシラン類等を用いることができる。

【0017】上述した薄膜形成方法において、薄膜を形成する工程の後に触媒の表面の清浄化を実施することが好ましい。原料ガスに含まれる分子の触媒による分解を続けた場合、触媒の分解能力が徐々に低下し、成膜速度が低下するおそれがある。

【0018】この触媒の分解能力の低下は、触媒の表面に変質層が形成されるためであると考えられる。そのような変質層が形成された場合、触媒の表面に三フッ化窒素等のようにフッ素及び塩素の少なくとも一方を含む化学物質をガスの形態で供給すればよい。触媒表面に供給された上記化学物質は、触媒表面に形成された変質層との間で反応を生ずる。その結果、触媒表面から変質層が消失し、触媒の分解能力が回復する。すなわち、上記清浄化を行うことにより、成膜速度の低下を防止することができる。

【0019】上記清浄化に使用した化学物質は、反応室の内壁の清浄化にも使用することができる。すなわち、まず、薄膜を形成する工程を終え、その後、基板を反応室外に搬出する。次に、上記触媒の表面を清浄化する工程を行う。さらに、触媒の表面の清浄化に使用したフッ素及び塩素の少なくとも一方を含む化学物質をプラズマ処理して、フッ素及び塩素の少なくとも一方の活性種を生成する。その後、上記フッ素及び塩素の少なくとも一方の活性種を反応室の内壁に供給する。

【0020】反応室の内壁に供給された上記活性種は、薄膜を形成する工程において内壁表面に形成された堆積物層との反応を生ずる。この反応により生成される化合物は高い揮発性を有しているため、内壁表面から直ちに除去される。すなわち、堆積物層がエッチングされる。以上のようにして、反応室の内壁から堆積物層を除去することにより清浄化を行う。

【0021】上述した反応室の内壁の清浄化を実施することにより、薄膜中へのパーティクルの混入等を防止することができる。また、上述したように、上記反応室の内壁の清浄化には、触媒の清浄化に使用したフッ素及び塩素の少なくとも一方を含む化学物質を使用することができる。したがって、触媒の清浄化と反応室の内壁の清浄化とを同時に実施することが可能であり、清浄化に費やす時間の増大を生ずることがない。さらに、双方の清浄化処理に同一の化学物質を使用することができる

め、比較的低いコストで清浄化を行うことができる。
 【0022】また、上述した成膜及び清浄化は、反応室内の真空状態を破壊することなく行うことができる。そのため、上記方法によると、成膜と清浄化とを交互に及び連続的に行うことができる。また、成膜と清浄化とを交互に行うことにより、成膜速度の低下を防止することができる。したがって、上記方法によると、良質な薄膜を高い成膜速度で及び成膜速度の低下を生ずることなく形成することができ、且つ、高い生産性を実現することが可能となる。

【0023】

【実施例】以下、本発明の実施例について図面を参照しながら説明する。

（実施例1）図1に、本発明の実施例1に係る薄膜形成方法において使用される薄膜形成装置を概略的に示す。図1において、プラズマCVD装置1は、反応室2、載置台3、シャワープレート4、RF（高周波）電源5、及びガス導入管6で主に構成されている。

【0024】シャワープレート4にはガス導入管6が接続されており、シャワープレート4の載置台3と対向する面には多数の微細な孔が設けられている。また、シャワープレート4の内部には、電源（図示せず）と接続された活性金属からなるワイヤ9が収容されている。ワイヤ9は電源から電力を供給することにより所定の温度に加熱され得る。ガス導入管6から供給される原料ガスは、加熱されたワイヤ9と接触した後に、上記孔から基板7に向けて噴射される。

【0025】上記シャワープレート4はRF電源5と電氣的に接続されており、反応室2は接地されている。すなわち、上記シャワープレート4はRF電極を兼ねている。また、反応室2の側部には排気口8が形成されており、反応室2内のガスを排出する。載置台3にはヒーター（図示せず）が内蔵されており、載置台3上に載置される基板7を所望の温度に加熱することができる。

【0026】上記薄膜形成装置1を用いて、以下に示す方法によりシリコン酸化膜を形成した。なお、本実施例において、薄膜形成装置1は、真空状態を維持したまま反応室2に基板7を搬入・搬出することが可能である。

【0027】まず、排気口8から反応室内のガスを排気することにより反応室2内を真空とし、基板7を載置台3上に載置した。次に、載置台3に内蔵されたヒーターを用いて基板7を350℃に加熱した。また、ニッケルからなるワイヤ9に図示しない電源から所定の電力を供給することにより、ワイヤ9を300℃に加熱した。この状態で、シャワープレート4に0.3W/cm²のRF電力を供給しつつ、ガス導入管6からTEOSと酸素との混合ガスを導入した。なお、酸素の流量は5000cm³/minとした。また、反応室2内の圧力は160Paとした。

【0028】上記条件下で、シャワープレート4にTE

OSと酸素との混合ガスを供給し続けることにより、基板7上にシリコン酸化膜を形成した。図2に、TEOSの流量と成膜速度との関係をグラフにして示す。

【0029】図2（a）に示すデータは、上述した方法を用いてシリコン酸化膜を形成した場合に得られたものであり、図2（b）に示すデータは、触媒を用いないこと以外は上述したと同様の方法によりシリコン酸化膜を形成した場合に得られたものである。すなわち、図2（b）には、本実施例の方法によりシリコン酸化膜を形成した場合に得られたデータが示され、図2（b）には、従来の方法によりシリコン酸化膜を形成した場合に得られたデータが示されている。また、図2（a）及び（b）には、シリコン酸化膜の成膜速度に関するデータの他に、形成したシリコン酸化膜の1%のHF（フッ酸）によるウェットエッチング速度のデータが併せて示されている。なお、図中、横軸はTEOS流量及びHF流量を示しており、縦軸は成膜速度及びエッチング速度を示している。

【0030】シリコン酸化膜の膜質の評価には、一般にウェットエッチングが利用されている。この評価方法によると、エッチング速度が低いほどシリコン酸化膜の膜質は良好であり、高い場合には膜質が低いと判断される。

【0031】図2（a）及び（b）から明らかなように、TEOS流量を例えば70cm³/minとした場合、実施例1及び従来の方法のいずれの方法を用いても、エッチング速度は1000オングストローム/minである。すなわち、それぞれの方法により形成したシリコン酸化膜は同等の膜質を有している。それに対し、成膜速度は、従来の方法によると600オングストローム/minであるのが、実施例1の方法によると800オングストローム/minにまで向上している。以上の結果から、実施例1の方法によると、膜質の良好なシリコン酸化膜を高い成膜速度で形成することが可能であることが分かる。

【0032】次に、以下に示す方法により清浄化を実施した。すなわち、まず、上述したように触媒を用いてシリコン酸化膜を形成した後、反応室2内の真空状態を維持しつつ、反応室2から基板7を搬出した。その後、ガス導入管6からシャワープレート4に三フッ化窒素（NF₃）ガスを供給し、ワイヤ9の表面を清浄化した。また、このとき、シャワープレート4にRF電源5からRF電力を供給することによりフッ素ラジカルを発生させて、反応室2の内壁を清浄化した。

【0033】上述した成膜と清浄化とを繰り返し行い、成膜回数と成膜速度との関係を調べた。図3にその結果を示す。図3は、本発明の実施例1に係る薄膜形成方法を用いた場合に得られる、成膜回数と成膜速度との関係を示すグラフである。図中、横軸は成膜回数を示し、縦軸は成膜速度を示している。なお、図3には、成膜と清

浄化とを繰返し行った場合に得られたデータと、成膜のみを繰返し行った場合に得られたデータとが示されている。

【0034】図3から明かなように、成膜のみを繰返し行った場合、成膜回数の増加に伴って成膜速度が低下する。それに対し、成膜と清浄化とを繰返し行った場合、成膜回数が増加しても、成膜速度の低下は殆ど生じていない。すなわち、清浄化処理を施すことにより、触媒の分解能力の低下が防止された。

【0035】（実施例2）図4に、本発明の実施例2に係る薄膜形成方法において使用される薄膜形成装置を概略的に示す。なお、図4に示す薄膜形成装置1と、図1に示す薄膜形成装置1とで共通する部材には同一の参照番号を付し、その説明は省略する。

【0036】図4に示す薄膜形成装置1において、シャワープレート4はNiCr合金で構成されている。シャワープレート4の外側表面は、パーティクルの発生を防止するためにアルミナからなるコーティングが施されている。また、シャワープレート4の内側表面にはコーティングは施されておらず、NiCr合金が露出している。

【0037】シャワープレート4は、載置台3から20mmの位置に配置されている。このように、シャワープレート4と載置台3とが近接して配置されているのは、本実施例においては、シャワープレート内壁に露出したNiCr合金が触媒として使用され、その加熱に基板7及び載置台3からの輻射熱等が利用されるためである。

【0038】図4に示す薄膜形成装置1を用い、載置台3に内蔵されたヒーターの温度を400℃とすることにより触媒（シャワープレート4）を加熱したこと以外は実施例1に示したのと同様の方法によりシリコン酸化膜を形成した。その結果、実施例1に示したのと同様の効果を得ることができた。

*【0039】

【発明の効果】以上示したように、本発明においては、プラズマCVD法が用いられ、原料ガスはプラズマ処理に先立って触媒処理を施される。そのため、原料ガスの流量を増加することなく、活性種の生成効率を向上させることができる。したがって、本発明によると、膜質の良好な薄膜を高い成膜速度で形成することが可能な薄膜形成方法が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1に係る薄膜形成方法において使用される薄膜形成装置を概略的に示す図。

【図2】（a）は、本発明の実施例1に係る方法を用いてシリコン酸化膜を形成した場合に得られたTEOSの流量と成膜速度との関係を示すグラフ、（b）は、従来の方法を用いてシリコン酸化膜を形成した場合に得られたTEOSの流量と成膜速度との関係を示すグラフ。

【図3】本発明の実施例1に係る薄膜形成方法を用いた場合に得られる、成膜回数と成膜速度との関係を示すグラフ。

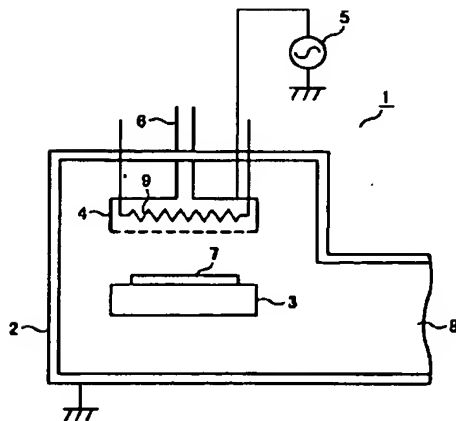
【図4】本発明の実施例2に係る薄膜形成方法において使用される薄膜形成装置を概略的に示す図。

【図5】従来の薄膜形成方法において使用されるプラズマCVD装置の一例を概略的に示す図。

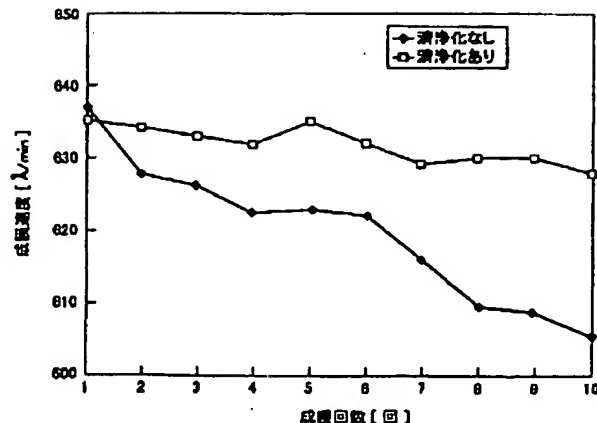
【符号の説明】

- 1…プラズマCVD装置
- 2…反応室
- 3…載置台
- 4…シャワープレート
- 5…RF電源
- 6…ガス導入管
- 7…基板
- 8…排気口
- 9…ワイヤ

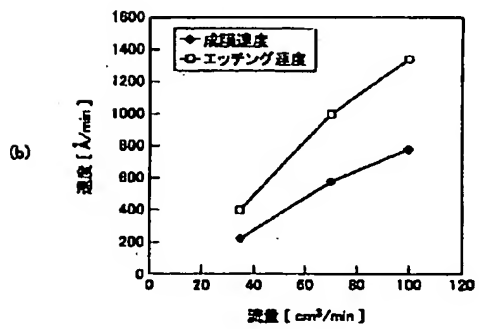
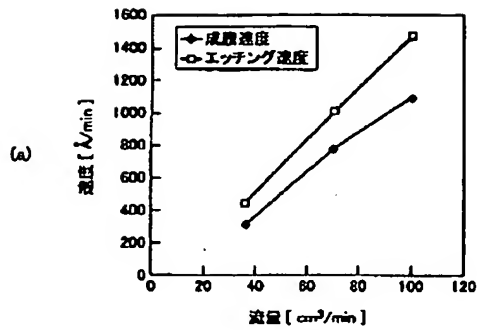
【図1】



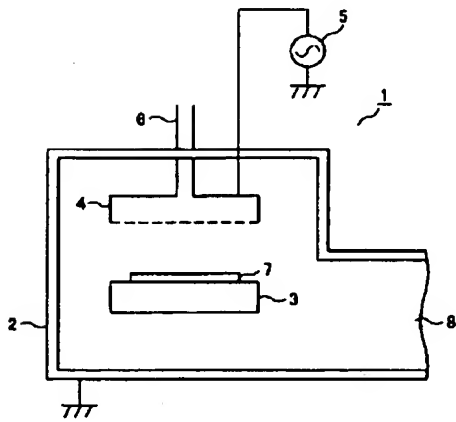
【図3】



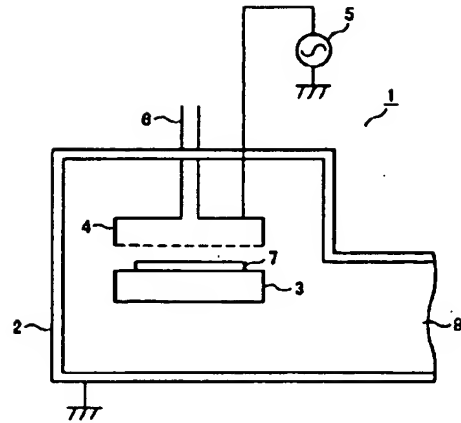
〔図2〕



〔図5〕



〔図4〕



フロントページの続き

F ターム(参考) 4K030 AA06 AA09 AA14 BA44 DA06
FA03 FA17 KA17 KA47
5F045 AA08 AB32 AC09 AC11 AD07
AE21 AF03 BB09 DP03 EF05
EF11 EH08 EH19 EK08
5F058 BA20 BC02 BF07 BF25 BF29
BG01 BG02 BJ01

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] Make a catalyst act on material gas and plasma treatment of the process which disassembles some molecules [at least] contained in said material gas, and the material gas on which said catalyst was made to act is carried out. The thin film formation approach characterized by supplying the process which generates the active species of the element which constitutes said molecule, and said active species on the surface of a substrate, and providing the process which forms the thin film which becomes substantial on said substrate from at least one sort of the element which constitutes said molecule.

[Claim 2] Said catalyst is the thin film formation approach according to claim 1 characterized by being the heated active metal.

[Claim 3] Said active metal is the thin film formation approach according to claim 2 characterized by being chosen out of the group which consists of a tungsten, nickel, and an alloy containing at least those one side.

[Claim 4] The thin film formation approach given in any 1 term of claims 1-3 characterized by providing further the process which supplies the chemical containing either [at least] a fluorine or chlorine to the front face of said catalyst with the gestalt of gas, and defecates the front face of said catalyst after the process which forms said thin film.

[Claim 5] Between the process which the process which forms said thin film is performed in the reaction chamber in which said substrate is held, and forms said thin film, and the process which defecates the front face of said catalyst Plasma treatment of the chemical containing either [at least] the fluorine used for defecation of the front face of said catalyst or chlorine is carried out after the process which takes out said substrate outside a reaction chamber, and the process which defecates the front face of said catalyst. One [at least] active species of the process which generates one [at least] active species of a fluorine and chlorine, said fluorine, and chlorine is supplied to the wall of said reaction chamber. The thin film formation approach according to claim 4 characterized by providing the process which etches the deposit layer formed in said wall front face in the process which forms said thin film.

[Claim 6] Said material gas is the thin film formation approach given in any 1 term of claims 1-5 which contain a silicon compound and oxygen and are characterized by said thin film becoming substantial from a silicon oxide.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the thin film formation approach which starts the thin film formation approach which forms a thin film on a substrate using a plasma-CVD method, especially is used for manufacture of an electron device.

[0002]

[Description of the Prior Art] A plasma-CVD method is the thin film formation approach which forms a thin film on a substrate using the active species generated by performing plasma treatment to material gas, and is widely used in manufacture of an electron device.

[0003] An example of the plasma-CVD equipment used for drawing 5 in the conventional thin film formation approach is shown roughly. In drawing 5, plasma-CVD equipment 1 mainly consists of a reaction chamber 2, the installation base 3, a shower plate 4, an RF (RF) power source 5, and gas installation tubing 6. In addition, the heater (not shown) is built in the installation base 3, and the substrate 7 laid on the installation base 3 can be heated to desired temperature. Moreover, the shower plate 4 serves as RF electrode, and is electrically connected with the RF power source 5. On the other hand, the reaction chamber 2 is grounded and the exhaust port 8 is formed in the flank.

[0004] In forming a thin film using the above-mentioned plasma-CVD equipment 1, first, a substrate 7 is laid on the installation base 3, and let the inside of a reaction chamber 2 be a vacuum. Next, material gas is supplied to the shower plate 4 from the gas installation tubing 6. Many detailed holes are prepared in the installation base 3 of the shower plate 4, and the field which counters, and material gas is injected towards a substrate 7 from this hole. At this time, by supplying RF power to the shower plate 4 from the RF power source 5, discharge is produced and the plasma is formed in a reaction chamber 2. The above-mentioned plasma decomposes the material gas injected from the shower plate 4, and generates active species. Therefore, active species is supplied to the front face of a substrate 7, consequently a thin film is formed on a substrate 7.

[0005] By the way, in manufacture of an electron device, in order to raise productivity, it is required that a membrane formation rate should be raised. When forming silicon oxide by the above-mentioned approach, using the mixed gas of TEOS and oxygen as material gas, a membrane formation rate can be raised by increasing the flow rate of TEOS. However, when the flow rate of TEOS is raised, it is difficult to form the good silicon oxide of membraneous quality. That is, according to the above-mentioned approach, a membrane formation rate and membraneous quality have the relation of an antinomy.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention is made in view of the above-mentioned trouble, and it aims at offering the thin film formation approach which makes it possible to form the good thin film of membraneous quality at a high membrane formation rate by the plasma-CVD method.

[0007]

[Means for Solving the Problem] In order to solve the above-mentioned technical problem, this

invention makes a catalyst act on material gas, and carries out plasma treatment of the process which disassembles some molecules [at least] contained in material gas, and the material gas on which the above-mentioned catalyst was made to act. The process which generates the active species of the element which constitutes the above-mentioned molecule, and the above-mentioned active species are supplied on the surface of a substrate, and the thin film formation approach of having the process which forms on a substrate the thin film which becomes substantial from at least one sort of the element which constitutes the above-mentioned molecule is offered.

[0008] According to the thin film formation approach using the conventional plasma-CVD method, generation of the active species used for membrane formation was performed by performing only plasma treatment to material gas. According to the thin film formation approach of this invention, material gas is first processed according to a catalyst to it. That is, in advance of plasma treatment, some molecules [at least] contained in material gas are disassembled by the catalyst.

[0009] Thus, according to the thin film formation approach of this invention, disassembly of the molecule contained in material gas is performed by not only plasma treatment but catalyst processing. Therefore, compared with the former, active species is generable at higher effectiveness.

[0010] By the way, according to the thin film formation approach using the conventional plasma-CVD method, in order to raise a membrane formation rate, the flow rate of material gas must be raised. The membraneous quality of the thin film formed by the plasma-CVD method correlates with the flow rate of material gas as mentioned above. That is, when the flow rate of material gas is raised, deterioration of membraneous quality is produced. Therefore, according to the conventional approach, it is difficult to form a good thin film at a high membrane formation rate.

[0011] More active species can be supplied to a substrate front face, without raising the flow rate of material gas to it according to the approach of this invention. That is, a membrane formation rate can be raised, without raising the flow rate of material gas. Therefore, according to this invention, it becomes possible to form the thin film of good membraneous quality at a high membrane formation rate.

[0012] In the thin film formation approach of this invention, the capacity which decomposes into the above-mentioned catalyst the whole quantity of the molecule contained in material gas is not required. As mentioned above, according to this invention, in advance of plasma treatment, catalyst processing is performed to material gas. That is, in the above-mentioned catalyst processing, preliminary decomposition for promoting generation of the active species by plasma treatment is performed to the molecule contained in material gas. Therefore, if the above-mentioned catalyst does not need to decompose the whole quantity of the molecule contained in material gas and a part is decomposed, it is enough. Although many amounts of the molecule disassembled are so desirable that there are, it compares, and even if the molecules disassembled were very few to the total amount of the molecule contained in material gas, the effectiveness mentioned above can be acquired.

[0013] Moreover, the above-mentioned catalyst does not need to disassemble all the kinds of the molecule contained in material gas. When material gas contains two kinds of raw material molecules, the above-mentioned catalyst may not disassemble both sides and may decompose only another side, without decomposing one side. The effectiveness which was mentioned above in the case of which can be acquired.

[0014] Furthermore, the above-mentioned catalyst processing may generate the intermediate field of the molecule contained in material gas, and the active species generated by plasma treatment. In this case, decomposition by plasma treatment can be produced easily. Therefore, the effectiveness which it was ineffective to it being possible to generate more active species, consequently was mentioned above can be acquired.

[0015] In the above-mentioned thin film formation approach, the active metal heated, for example can be used as a catalyst. It is desirable to use the ingredient chosen from the group which consists of a tungsten, nickel, and an alloy containing at least those one side as this active metal. When these ingredients are used, the molecule contained in material gas can be disassembled efficiently. Moreover, although whenever [stoving temperature / of a catalyst] differ according to the class of material gas to be used etc., it is desirable that it is about 200-600 degrees C. In this case, the molecule contained in

material gas can be disassembled at higher effectiveness.

[0016] In the above-mentioned thin film formation approach, the gas which contains a silicon compound, for example can be used as material gas. In this case, the thin film which becomes substantial can be formed from a silicon oxide by making oxygen contain further into material gas. Moreover, a silicon alkoxide like TEOS and silanes can be used as the above-mentioned silicon compound.

[0017] In the thin film formation approach mentioned above, it is desirable to defecate the front face of a catalyst after the process which forms a thin film. When decomposition by the catalyst of the molecule contained in material gas is continued, there is a possibility that the decomposition capacity of a catalyst may decline gradually and a membrane formation rate may fall.

[0018] It is thought that the fall of the decomposition capacity of this catalyst is because a deterioration layer is formed on the surface of a catalyst. What is necessary is just to supply the chemical which contains either [at least] a fluorine or chlorine like 3 nitrogen fluoride on the surface of a catalyst with the gestalt of gas, when such a deterioration layer is formed. The above-mentioned chemical supplied to the catalyst front face produces a reaction between the deterioration layers formed in the catalyst front face. Consequently, a deterioration layer disappears from a catalyst front face, and the decomposition capacity of a catalyst is recovered. That is, the fall of a membrane formation rate can be prevented by performing the above-mentioned defecation.

[0019] The chemical used for the above-mentioned defecation is applicable also to defecation of the wall of a reaction chamber. That is, the process which forms a thin film is finished first and a substrate is taken out outside a reaction chamber after that. Next, the process which defecates the front face of the above-mentioned catalyst is performed. Furthermore, plasma treatment of the chemical containing either [at least] the fluorine used for defecation of the front face of a catalyst or chlorine is carried out, and one [at least] active species of a fluorine and chlorine is generated. Then, one [at least] active species of the above-mentioned fluorine and chlorine is supplied to the wall of a reaction chamber.

[0020] The above-mentioned active species supplied to the wall of a reaction chamber produces a reaction with the deposit layer formed in the wall front face in the process which forms a thin film. Since the compound generated by this reaction has high volatility, it is immediately removed from a wall front face. That is, a deposit layer is etched. It defecates by removing a deposit layer from the wall of a reaction chamber as mentioned above.

[0021] By defecating the wall of the reaction chamber mentioned above, mixing of the particle to the inside of a thin film etc. can be prevented. Moreover, as mentioned above, the chemical containing either [at least] the fluorine used for defecation of a catalyst or chlorine can be used for defecation of the wall of the above-mentioned reaction chamber. Therefore, it is possible to carry out defecation of a catalyst and defecation of the wall of a reaction chamber to coincidence, and increase of the time amount spent on defecation is not produced. Furthermore, since the same chemical can be used for defecation processing of both sides, it can defecate at comparatively low cost.

[0022] Moreover, the membrane formation and defecation which were mentioned above can be performed, without destroying the vacua in a reaction chamber. Therefore, according to the above-mentioned approach, it can reach by turns and membrane formation and defecation can be performed continuously. Moreover, the fall of a membrane formation rate can be prevented by performing membrane formation and defecation by turns. Therefore, according to the above-mentioned approach, it is a high membrane formation rate about a good thin film, and it becomes possible to be able to form and to realize high productivity, without producing the fall of a membrane formation rate.

[0023]

[Example] Hereafter, it explains, referring to a drawing about the example of this invention.

(Example 1) The thin film deposition system used for drawing 1 in the thin film formation approach concerning the example 1 of this invention is shown roughly. In drawing 1, plasma-CVD equipment 1 mainly consists of a reaction chamber 2, the installation base 3, a shower plate 4, an RF (RF) power source 5, and gas installation tubing 6.

[0024] The gas installation tubing 6 is connected to the shower plate 4, and many detailed holes are

prepared in the installation base 3 of the shower plate 4, and the field which counters. Moreover, the wire 9 which consists of an active metal connected with the power source (not shown) is held in the interior of the shower plate 4. A wire 9 may be heated by predetermined temperature by supplying power from a power source. After the material gas supplied from the gas installation tubing 6 contacts the heated wire 9, it is injected towards a substrate 7 from the above-mentioned hole.

[0025] The above-mentioned shower plate 4 is electrically connected with the RF power source 5, and the reaction chamber 2 is grounded. That is, the above-mentioned shower plate 4 serves as RF electrode. Moreover, the exhaust port 8 is formed in the flank of a reaction chamber 2, and the gas in a reaction chamber 2 is discharged. The heater (not shown) is built in the installation base 3, and the substrate 7 laid on the installation base 3 can be heated to desired temperature.

[0026] Silicon oxide was formed by the approach shown below using the above-mentioned thin film deposition system 1. In addition, in this example, a thin film deposition system 1 can carry in and take out a substrate 7 in a reaction chamber 2, with a vacua maintained.

[0027] First, by exhausting the gas in a reaction chamber from an exhaust port 8, the inside of a reaction chamber 2 was made into the vacuum, and the substrate 7 was laid on the installation base 3. Next, the substrate 7 was heated at 350 degrees C using the heater built in the installation base 3. Moreover, the wire 9 was heated at 300 degrees C by supplying predetermined power from the power source which is not illustrated on the wire 9 which consists of nickel. In this condition, they are 0.3 W/cm² to the shower plate 4. The mixed gas of TEOS and oxygen was introduced from the gas installation tubing 6, supplying RF power. In addition, the flow rate of oxygen was set to 5000cm³ / min. Moreover, the pressure in a reaction chamber 2 was set to 160Pa.

[0028] Under the above-mentioned conditions, silicon oxide was formed on the substrate 7 by continuing supplying the mixed gas of TEOS and oxygen to the shower plate 4. It is shown in a graph at drawing 2 by carrying out relation between the flow rate of TEOS, and a membrane formation rate.

[0029] Except not using a catalyst, the data which the data shown in drawing 2 (a) are obtained when silicon oxide is formed using the approach mentioned above, and are shown in drawing 2 (b) are obtained, when silicon oxide is formed by the approach same with having mentioned above. That is, the data obtained when silicon oxide was formed by the approach of this example are shown in drawing 2 (b), and the data obtained when silicon oxide was formed by the conventional approach are shown in it at drawing 2 (b). Moreover, they are collectively shown to drawing 2 (a) and (b) by the data of the wet etching rate by 1% of HF (fluoric acid) of the formed silicon oxide besides the data about the membrane formation rate of silicon oxide. In addition, the axis of abscissa shows the TEOS flow rate and HF flow rate among drawing, and the axis of ordinate shows the membrane formation rate and the etch rate.

[0030] Generally wet etching is used for evaluation of the membraneous quality of silicon oxide.

According to this evaluation approach, the membraneous quality of silicon oxide is so good that an etch rate is low, and when high, it is judged that membraneous quality is low.

[0031] When a TEOS flow rate is set for example, to 70cm³/min so that clearly from drawing 2 (a) and (b), even if it uses which approach of an example 1 and the conventional approach, etch rates are 1000Å / min. That is, the silicon oxide formed by each approach has equivalent membraneous quality. According to the approach of an example 1, it is improving to it that a membrane formation rate's they are 600Å / min according to the conventional approach even to 800Å / min. According to the approach of an example 1, the above result shows that it is possible to form the good silicon oxide of membraneous quality at a high membrane formation rate.

[0032] Next, it defecated by the approach shown below. That is, the substrate 7 was taken out from the reaction chamber 2, maintaining the vacua in a reaction chamber 2, after forming silicon oxide first using a catalyst, as mentioned above. Then, 3 nitrogen-fluoride (NF₃) gas was supplied to the shower plate 4 from the gas installation tubing 6, and the front face of a wire 9 was defecated. Moreover, at this time, by supplying RF power to the shower plate 4 from the RF power source 5, the fluorine radical was generated and the wall of a reaction chamber 2 was defecated.

[0033] It carried out by having repeated the membrane formation and defecation which were mentioned above, and the relation between the count of membrane formation and a membrane formation rate was

investigated. The result is shown in drawing 3. Drawing 3 is a graph which shows the relation of the count of membrane formation and membrane formation rate which are obtained when the thin film formation approach concerning the example 1 of this invention is used. An axis of abscissa shows the count of membrane formation among drawing, and the axis of ordinate shows the membrane formation rate. In addition, the data obtained when membrane formation and defecation were repeated to drawing 3 and performed to it, and the data obtained when only membrane formation was repeated and was performed are shown.

[0034] When only membrane formation is repeated and is performed so that clearly from drawing 3, a membrane formation rate falls with the increment in the count of membrane formation. When membrane formation and defecation are repeated and are performed to it, even if the count of membrane formation increases, most falls of a membrane formation rate are not produced. That is, the fall of the decomposition capacity of a catalyst was prevented by performing defecation processing.

[0035] (Example 2) The thin film deposition system used for drawing 4 in the thin film formation approach concerning the example 2 of this invention is shown roughly. In addition, the same reference number is given to the member which is common with the thin film deposition system 1 shown in drawing 4, and the thin film deposition system 1 shown in drawing 1, and the explanation is omitted.

[0036] In the thin film deposition system 1 shown in drawing 4, the shower plate 4 consists of NiCr alloys. In order that the outside front face of the shower plate 4 may prevent generating of particle, coating which consists of an alumina is performed. Moreover, coating was not performed to the inside front face of the shower plate 4, but the NiCr alloy is exposed.

[0037] The shower plate 4 is arranged from the installation base 3 in the location of 20mm. Thus, the shower plate 4 and the installation base 3 approach, and are arranged in this example, because the NiCr alloy exposed to the shower plate wall is used as a catalyst and a substrate 7, the radiant heat from the installation base 3, etc. are used for the heating.

[0038] Silicon oxide was formed by the approach same with having been shown in the example 1 except having heated the catalyst (shower plate 4) by making into 400 degrees C temperature of the heater built in the installation base 3 using the thin film deposition system 1 shown in drawing 4. Consequently, the effectiveness almost same with having been shown in the example 1 was able to be acquired.

[0039]

[Effect of the Invention] As shown above, in this invention, a plasma-CVD method is used and catalyst processing is performed to material gas in advance of plasma treatment. Therefore, the generation effectiveness of active species can be raised, without increasing the flow rate of material gas. Therefore, according to this invention, the thin film formation approach which can form the good thin film of membraneous quality at a high membrane formation rate is offered.

[Translation done.]